

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-141193

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	5/00		B 0 5 D	5/00
	7/00			7/00
	7/04			7/04
	7/14			7/14
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 16 頁) 最終頁に続く		

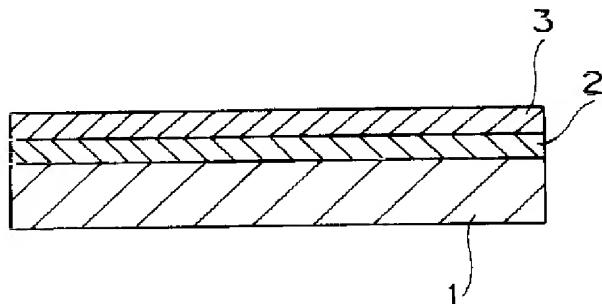
(21)出願番号	特願平7-305929	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月24日	(71)出願人	00022111 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
		(72)発明者	後藤 明治 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工 株式会社内
		(72)発明者	井上 稔 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松本 武彦 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐汚染性塗装板

(57)【要約】

【課題】 常温で硬化乾燥するとともに、比較的低温における加熱促進による硬化も可能な塗料から形成され、表面硬度が高く、耐候性、耐久性に優れているだけでなく、特に長期に渡って耐汚染性にも優れた塗装被膜を最表面に有する塗装板を提供すること。

【解決手段】 基材1の表面にエポキシ系プライマー塗料から形成されたプライマー層2を有し、プライマー層2の表面に、加水分解性オルガノシランをコロイダルシリカ中で部分加水分解してなる、オルガノシランのシリカ分散オリゴマー溶液と、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンと、直鎖状両末端水酸基含有ポリシロキサンと、硬化触媒と、を含む上塗り塗料から形成された上塗り層3を有する。



【特許請求の範囲】

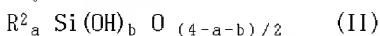
【請求項1】基材の表面にエポキシ系プライマー塗料から形成されたプライマー層を有し、このプライマー層の表面に上塗り塗料から形成された上塗り層を有する塗装板であって、前記上塗り塗料は、

(A₀)一般式



(式中、R¹は同一または異種の置換もしくは非置換の炭素数1～9の1価炭化水素基を示し、mは0～3の整数、Xは加水分解性基を示す。)で表される加水分解性オルガノシランを、有機溶媒、水またはそれらの混合溶媒に分散されたコロイダルシリカ中で、前記加水分解性基(X)1当量当たり水0.001～0.5モルを使用する条件下で部分加水分解してなる、オルガノシランのシリカ分散オリゴマー溶液と、

(B₀)平均組成式



(式中、R²は同一または異種の置換もしくは非置換の炭素数1～8の1価炭化水素基を示し、aおよびbはそれぞれ0.2≤a<2、0.001≤b≤3、a+b<4の関係を満たす数である。)で表され、分子中にシラノール基を含有するポリオルガノシロキサンと、

(C₀)組成式



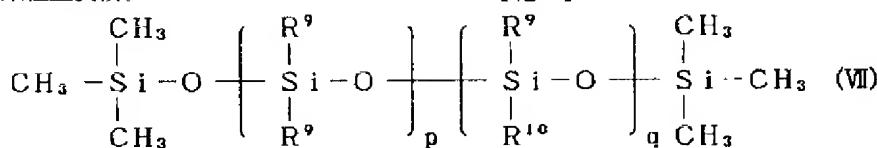
(式中、R²は前記式(II)中のものと同じであり、nは3以上の整数。)で表される直鎖状両末端水酸基含有ポリシロキサン(直鎖状ポリシロキサンジオール)と、(D₀)硬化触媒と、を含み、前記(A₀)成分中、前記シリカは固形分として5～95重量%含有され、前記加水分解性オルガノシランの少なくとも50モル%はm=1のオルガノシランであり、前記(A₀)成分1～99重量部に対して前記(B₀)成分99～1重量部が配合されているとともに(ただし、(A₀)成分と(B₀)成分の合計量は100重量部である)、前記(A₀)、(B₀)および(D₀)成分の合計固形分に対して前記(C₀)成分0.1～70重量%が配合されている耐汚染性塗装板。

【請求項2】前記基材は無機質硬化体である請求項1に記載の耐汚染性塗装板。

【請求項3】前記基材は金属板である請求項1に記載の耐汚染性塗装板。

【請求項4】前記基材は水ガラス化粧板である請求項1に記載の耐汚染性塗装板。

【請求項5】前記基材はプラスチック成形板である請求項1に記載の耐汚染性塗装板。



(式中、R⁹は互いに同一または異なる1価の炭化水素

【請求項6】前記エポキシ系プライマー塗料はエポキシ樹脂プライマー塗料である請求項1から5までのいずれかに記載の耐汚染性塗装板。

【請求項7】前記エポキシ系プライマー塗料は、(A₁)エポキシ樹脂および/またはシリコーン樹脂変性エポキシ樹脂100重量部と、

(B₁)ケイ素原子に結合した少なくとも1個の加水分解性基と、少なくとも1個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した少なくとも1個のイソシアナト基および/またはイソシアヌル環とを有する加水分解性有機ケイ素化合物1～400重量部と、

(C₁)硬化触媒0.01～30重量部と、

(D₁)一般式

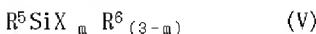


(式中、R³およびR⁴は、それぞれ独立して1価の炭化水素基を表し、Yは1価の加水分解性基を表す。)で表される加水分解性ジオルガノシランおよび/またはその部分加水分解縮合物1～300重量部と、を含む請求項1から5までのいずれかに記載の耐汚染性塗装板。

【請求項8】前記エポキシ系プライマー塗料は、

(A₂)(a)エチレン型单体量99.5～75モル%と、

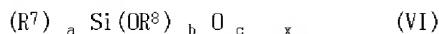
(b)一般式



(式中、R⁵はビニル基を含む1価の炭化水素基を表し、R⁶は炭素数1～10の1価の炭化水素基を表し、Xは、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～6のアルコキシアルコキシル基および炭素数2～4のオキシム基からなる群の中から選ばれた加水分解可能な基を表し、mは1～3の整数を表す。)で表される不飽和基含有ケイ素化合物0.5～25モル%と、を共重合させて得られた加水分解性基含有ビニル系共重合体と、

(B₂)(c)ビスフェノールA-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂と、

(d)一般式



(式中、R⁷は互いに同一または異なる1価の炭化水素基を表し、R⁸は水素原子または1価の炭化水素基を表し、aは1.0～1.7の数であり、bは0.05～0.2の数であり、cは(4-a-b)/2で表される数であり、xは2以上の数である。)で表されるポリオルガノシロキサンと、を反応させることにより得られたエポキシ変性シリコーン樹脂と、

(C₂)一般式

【化1】

基を表し、R¹⁰は1価のエポキシ官能性有機基を表し、

p は0~100の整数であり、 q は1~100の整数である。)で表されるエポキシ変性シリコーンオイルと、 (D_2) 有機溶剤と、を含む請求項1から5までのいずれかに記載の耐汚染性塗装板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐汚染性塗装板に関し、さらに詳しくは、道路およびトンネル内の側面、建築物の内面および外側、窓ガラス、台所のレンジ周り、シンク周り、換気扇周りなどに施工されることにより、自動車の排気ガスや一般の汚染物質および落書きなどに対して、長期に渡って優れた耐汚染性を発揮する塗装板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、道路およびトンネル内の側面、建築物の内面および外側に施工される塗装板の代表例として、高耐久性塗料(フッ素系、アクリルシリコン系)の塗装鋼板、および、水ガラスを塗布した化粧板が一般的によく知られている。この高耐久性塗料の塗装鋼板は、従来の有機塗料塗装鋼板と比較して耐候性が良く、また、撓水性、防塵性、離型性に優れている。しかし、長期の性能維持に劣り、かつ、雨ジミなどに代表されるように、一度汚染されてしまうと汚れ落ちが非常に悪いという欠点を有している。さらに、塗膜の表面硬度が低いため、道路に施工した場合は、小石などにより容易に傷が入り、そこから劣化を生ずるという欠点も有している。また、水ガラスを塗布した化粧板は、表面硬度が非常に高いため、傷が入りにくく、現在、多くの道路やトンネルに施工されているが、耐汚染性は非常に低い。また、化粧板の製造の際、基材に水ガラスを塗布するためには高温で焼き付けねばならず、オーブンのある製造ラインを用いなければ製造できない。

【0003】また、プラスチック成形板の上にハードコート処理や耐久性処理を施したもののが、近年、一般市場に数多く出回っている。その例は、ポリカーボネートシートのハードコートや、表面処理したポリエチレンフィルムである。しかし、前記ハードコートは、表面硬度が高すぎるため、小さな応力で容易にクラックを生じる。前記フィルムに至っては、耐汚染性用途の市販品は数が少なく、しかもフィルム自身の耐久性は非常に低い。

【0004】一方、耐候性に優れた常温硬化型コーティング材として、シリコーン樹脂組成物が知られている(たとえば、特公昭56-15827号公報参照)。このシリコーン樹脂組成物の硬化被膜は、非常に優れた耐溶剤性、離型性、撓水性、耐熱性を有する。しかし、その鉛筆硬度が2Hしかなく、小石などで容易に傷が入ってしまう。

【0005】また、シロキサン結合を主骨格として有し、前記高耐久性塗料よりも、さらに耐候性に優れる常温硬化型コーティング材として、特開平4-17538

8号公報に開示されているものが知られている。しかし、耐候性および表面硬度は格段に優れているが、耐汚染性については非常に優れているとは言えない。

【0006】

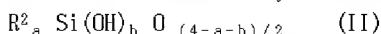
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常温で硬化乾燥するとともに、比較的低温における加熱促進による硬化も可能な塗料から形成され、表面硬度が高く、耐候性、耐久性に優れているだけでなく、特に長期に渡って耐汚染性にも優れた塗装被膜を最表面に有する塗装板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる耐汚染性塗装板は、基材の表面にエポキシ系プライマー塗料から形成されたプライマー層を有し、このプライマー層の表面に上塗り塗料から形成された上塗り層を有する。前記上塗り塗料は、 (A_0) 一般式



(式中、 R^1 は同一または異種の置換もしくは非置換の炭素数1~9の1価炭化水素基を示し、 m は0~3の整数、 X は加水分解性基を示す。)で表される加水分解性オルガノシランを、有機溶媒、水またはそれらの混合溶媒に分散されたコロイダルシリカ中で、前記加水分解性基(X)1当量当たり水0.001~0.5モルを使用する条件下で部分加水分解してなる、オルガノシランのシリカ分散オリゴマー溶液と、 (B_0) 平均組成式



(式中、 R^2 は同一または異種の置換もしくは非置換の炭素数1~8の1価炭化水素基を示し、 a および b はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 2$ 、 $0.001 \leq b \leq 3$ 、 $a+b \leq 4$ の関係を満たす数である。)で表され、分子中にシラノール基を有するポリオルガノシロキサンと、 (C_0) 組成式



(式中、 R^2 は前記式(II)中のものと同じであり、 n は3以上の整数。)で表される直鎖状両末端水酸基含有ポリシロキサン(直鎖状ポリシロキサンジオール)と、 (D_0) 硬化触媒と、を含み、前記 (A_0) 成分中、前記シリカは固形分として5~95重量%含有され、前記加水分解性オルガノシランの少なくとも50モル%は $m=1$ のオルガノシランであり、前記 (A_0) 成分1~99重量部に対して前記 (B_0) 成分99~1重量部が配合されているとともに(ただし、 (A_0) 成分と (B_0) 成分の合計量は100重量部である)

、前記 (A_0) 、 (B_0) および (D_0) 成分の合計固形分に対して前記 (C_0) 成分0.1~70重量%が配合されている。

【0008】本発明で用いられる基材としては、特に限定はされないが、一般道路・高速道路およびトンネルの側面、建築物の内外面、窓ガラス、台所のレンジ周り、シンク周り、換気扇周りなどに施工する場合に容易に取り付けることができるという観点から、無機質硬化体、金属板、水ガラス化粧板、プラスチック成形板などが好ましい。

【0009】前記無機質硬化体とは、たとえば、JIS-A5430繊維強化セメント板、JIS-A5422窯業系サイディング、JIS-A5404木毛セメント板、JIS-A5414パルプセメント板、JIS-A5426スレート・木毛セメント積層板、JIS-A6901石膏ボード製品、JIS-A5208粘土瓦、JIS-A5402厚形スレート、JIS-A5209陶磁器質タイル、JIS-A5406建築用コンクリートブロック、JIS-A5411テラゾ、JIS-A5412プレストレストコンクリートダブルTスラブ、JIS-A5416ALCパネル、JIS-A6511空洞プレストレストコンクリートパネル、JIS-R1250普通煉瓦などの無機材料を硬化、成形させた基材全般を指す。

【0010】前記金属板とは、たとえば、JIS-G3101圧延鋼板、JIS-H4000アルミニウムおよびアルミニウム合金の板、JIS-G3302溶融亜鉛めっき鋼板、JIS-G4304、G4305圧延ステンレス鋼板、JIS-G3303ブリキ板、および、その他の金属板全般を指す。前記水ガラス化粧板とは、たとえば、ケイ酸ソーダをスレートなどのセメント基材に塗布し、焼き付けた化粧板などを指す。

【0011】前記プラスチック成形板とは、たとえば、熱硬化性プラスチック、熱可塑性プラスチック、繊維強化プラスチックなどをシート状またはフィルム状に成形したものなどを指す。なお、無機質硬化体の中には表面に空隙の多い基材がよくあるが、このような基材の場合、表面をポリマーセメントやパテで埋めることで空隙のない基材とすることが可能である。その際、ポリマーセメントやパテ上に、本発明に用いられるプライマーが密着することは言うまでもない。

【0012】水ガラス化粧板の場合、現在、そのままトンネル内装板として市場に出ているが、この化粧板の表面に、本発明に用いられるプライマー塗料および上塗り塗料をさらに塗布することで、耐汚染性機能を付与でき、かつ、化粧板自体の耐久性から、非常に耐久性に富んだ耐汚染性塗装板を作成することができる。本発明で用いられるエポキシ系プライマー塗料としては、特に限定はされないが、たとえば、以下に述べる、第1、第2および第3のエポキシ系プライマー塗料などが挙げられる。

【0013】前記第1のエポキシ系プライマー塗料とは、エポキシ樹脂プライマー塗料を指し、その例としては、市販の溶剤系2液型エポキシプライマー、溶剤系2液型エポキシシーラー、水系2液型エポキシエマルションプライマー、水系2液型エポキシエマルションシーラー等が挙げられる。前記第2のエポキシ系プライマー塗料は、(A₁)エポキシ樹脂および/またはシリコーン樹脂変性エポキシ樹脂100重量部と、(B₁)ケイ素原子に結合した少なくとも1個の加水分解性基と、少なくとも1

個の炭素原子を介してケイ素原子に結合した少なくとも1個のイソシアナト基および/またはイソシアヌル環とを有する加水分解性有機ケイ素化合物1~400重量部と、(C₁)硬化触媒0.01~30重量部と、(D₁)一般式R³R⁴SiY₂ (IV)

(式中、R³およびR⁴は、それぞれ独立して1価の炭化水素基を表し、Yは1価の加水分解性基を表す。)で表される加水分解性ジオルガノシランおよび/またはその部分加水分解縮合物1~300重量部と、を含む。

【0014】前記(A₁)成分は、第2のエポキシ系プライマー塗料に、強い接着性を付与する成分である。前記(A₁)成分として用いられるエポキシ樹脂とは、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と定義され、低分子のものから高重合体のものまでを言う。このようなエポキシ樹脂としては、特に限定はされないが、たとえば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびその鎖状重合体、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびその鎖状重合体、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、3-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ビニルシクロヘキセンジオキシド、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシラート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシラート、アジピン酸ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)などの脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、その他に、エポキシ樹脂の反応性希釈剤として一般に用いられる2個以上のエポキシ基を有する液状のエポキシ化合物、たとえば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどを用いることができる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0015】前記(A₁)成分として用いられるシリコーン樹脂変性エポキシ樹脂とは、上述のエポキシ樹脂をポリオルガノシロキサン樹脂で変性したものを指す。シリコーン樹脂変性エポキシ樹脂を用いることにより、前記(B₁)成分との相溶性がより広範囲になるとともに、耐紫外線が改善される。このようなシリコーン樹脂変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂とポリオルガノシロキサン樹脂とを、相溶性を示す範囲で単に混合したものでも、相互に共縮合したものでもよい。また、シリコーン樹脂変性エポキシ樹脂中のエポキシ樹脂分とシリコーン樹脂分と

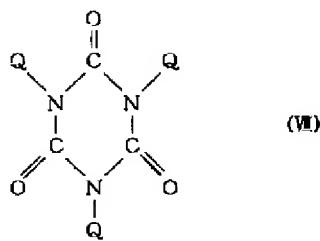
の割合は、特に限定はされないが、接着性、耐水性および耐候性のバランス上、エポキシ樹脂分30~85重量%、シリコーン樹脂分15~70重量%の範囲内が好ましい。

【0016】前記(B₁)成分として用いられる加水分解性有機ケイ素化合物は、前記(A₁)成分と反応して、基材に対するプライマー層の接着性をより強固にするとともに、プライマー層と上塗り層との間の接着性を発現させる成分である。イソシアナト基を有する加水分解性有機ケイ素化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-イソシアナトプロピルトリス(メチルエチルケトキシム)シランなどの3官能性シラン；3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルエチルジエトキシシランなどの2官能性シラン；ならびに、これらに対応するイソシアナトメチル基含有シラン、4-イソシアナトブチル基含有シランのようなイソシアナト基含有シラン等が挙げられる。これらの部分加水分解縮合物も用いることができる。

【0017】イソシアヌル環を有する加水分解性有機ケイ素化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、一般式

【0018】

【化2】



【0019】(式中、3個のQは同一または異種の-R¹¹SiR¹²、X_{3-c}基を表し、R¹¹はアルキレン基などの2価の炭化水素基を表し、R¹²は1価の炭化水素基を表し、Xは1価の加水分解性基を表し、cは0~2の整数である。)で表されるものなどが挙げられる。上記式中、R¹¹およびXとしては、特に限定はされないが、先に(B₁)成分全般について述べたもの等が例示される。R¹²としては、特に限定はされず、メチル基、エチル基などの低級アルキル基およびビニル基等が例示されるが、合成が容易なことから、メチル基が好ましい。このような化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、3個のQがいずれも、3-(トリメトキシシリル)プロピル基、3-(トリエトキシシリル)プロピル基、3-[トリス(2-メトキシエトキシ)シリル]プロピル基、3-[トリス(メチルエチルケトキシム)シリル]

プロピル基、3-(メチルジメトキシシリル)プロピル基または3-(メチルジエトキシシリル)プロピル基であるもの、ならびに、これらに対応する4-シリルブチル基含有化合物などが例示される。

【0020】前記(C₁)成分として用いられる硬化触媒は、前記(A₁)成分と前記(B₁)成分との間の反応と、それぞれの重縮合反応を常温付近で行わせて、プライマー塗料を硬化させる成分である。このような硬化触媒として、特に限定はされないが、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属酸化物；塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸マグネシウムなどの塩基性金属塩のような無機化合物などが例示される。

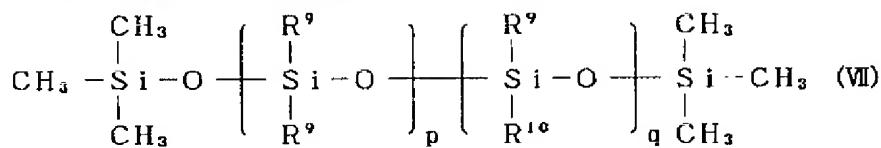
【0021】さらに、別の群の硬化触媒として、ジイソプロポキシ(エチルアセトアセタト)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、ビス(エチルアセトアセタト)アセチルアセトナタルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド；ジイソプロポキシビス(メチルアセトアセタト)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタト)チタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、1,3-プロパンジオキシビス(エチルアセトアセタト)チタン、テトラキス(アセチルアセトナト)チタンなどのチタンキレート化合物；テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンなどのチタンアルコキシド；イソ酪酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、ナフテン酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、パルミトオレイン酸第一スズ、リノール酸第一スズ、β-ベンゾイルプロピオン酸第一スズ、クロトン酸第一スズ、ケイ皮酸第一スズ、安息香酸第一スズ、p-ブロモ安息香酸第一スズ、フェニル酢酸第一スズ、トロバ酸第一スズなどのカルボン酸スズ塩；ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズオクトアート、ジブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物のような金属元素含有有機化合物などが例示される。

【0022】さらに、もう一つの群の硬化触媒として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシランN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノアルキルアルコキシシラン；酢酸または蟻酸などのカルボン酸と、プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、アリルアミン、2-エチ

ルヘキシリアミン、ジイソブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシリ)アミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミンなどの有機アミンとから得られるアンモニウム塩のよう、アンモニウム基を有する化合物などが例示される。

【0023】これらの硬化触媒は、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。前記(D₁)成分は、プライマー塗料の硬化の際に前記(A₁)成分および／または前記(B₁)成分と反応することにより、形成されるプライマー層に、上塗り層の膨張・収縮に追従して応力に耐える優れた可撓性を与える成分である。このような(D₁)成分としては、特に限定はされないが、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジオルガノアルコキシラン；ジメチルビス(メチルエチルケトキシム)シラン、メチルフェニルビス(メチルエチルケトキシム)シラン、ジフェニルビス(メチルエチルケトキシム)シランなどのジオルガノジケトキシムシラン；ならびに、これらのシランの1種または2種以上の部分加水分解縮合物などが例示される。

【0024】なお、前記(A₁)、(B₁)、(C₁)および(D₁)成分を均一に溶解させて良好な塗布作業性を与えるために、有機溶媒を添加してもよい。また、必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄などの着色顔料や、各種フィラー、分散助剤、酸化防止剤、紫外線吸収



【0026】(式中、R⁹は互いに同一または異なる1価の炭化水素基を表し、R¹⁰は1価のエポキシ官能性有機基を表し、pは0～100の整数であり、qは1～100の整数である。)で表されるエポキシ変性シリコーンオイルと、
(D₂)有機溶剤と、を含む。

【0027】前記(A₂)成分の原料(a)として用いられるエチレン型单量体としては、特に限定はされないが、たとえば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの炭素数1～12の飽和脂

剤、タレ止め剤等を添加してもよい。前記第3のエポキシ系プライマー塗料は、

(A₂) (a) エチレン型单量体99.5~75モル%と、(b) 一般式



(式中、R⁵はビニル基を含む1価の炭化水素基を表し、R⁶は炭素数1～10の1価の炭化水素基を表し、Xは、炭素数1～4のアルコキシリル基、炭素数2～6のアルコキシアルコキシリル基および炭素数2～4のオキシム基からなる群の中から選ばれた加水分解可能な基を表し、mは1～3の整数を表す。)で表される不飽和基含有ケイ素化合物0.5～25モル%と、を共重合させて得られた加水分解性基含有ビニル系共重合体と、

(B₂) (c) ビスフェノールA-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂と、(d) 一般式



(式中、R⁷は互いに同一または異なる1価の炭化水素基を表し、R⁸は水素原子または1価の炭化水素基を表し、aは1.0～1.7の数であり、bは0.05～0.2の数であり、cは(4-a-b)/2で表される数であり、xは2以上の数である。)で表されるポリオルガノシロキサンと、を反応させることにより得られたエポキシ変性シリコーン樹脂と、

(C₂)一般式

【0025】

【化3】

脂肪酸のビニルエステルなどが挙げられる。

【0028】前記(A₂)成分の原料(b)として用いられる不飽和基含有ケイ素化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、前記式(V)中のR⁵が3-アクリロキシプロピル基または3-メタクリロキシプロピル基であるものなどが、原料入手と合成の容易さから推奨される。また、前記式(V)中、R⁶としては、原料入手と合成の容易さから、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシルなどのアルキル基またはフェニル基などが推奨され、特にメチル基が原料入手の点から好ましい。

【0029】前記式(V)中、加水分解性基Xとしては、特に限定はされないが、たとえば、メトキシ、エトキシ、n-ブロボキシ、n-ブロトキシなどの炭素数1～4のアルコキシル基；メトキシエトキシル、エトキシエトキシルなどの炭素数2～6のアルコキシアルコキシル基；アセトキシなどの炭素数2～4のアシロキシ基；メチルエチルケトオキシムなどの炭素数2～4のオキシム基などが挙げられる。加水分解性基Xの数mは、1～3の整数から選ばれるが、短時間の内に網状構造を形成さ

せる意味から、2または3であることが好ましく、3であることが特に好ましい。

【0030】前記不飽和基含有ケイ素化合物(b)の具体例としては、特に限定はされないが、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリス(エトキシエトキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(エトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン等が挙げられる。

【0031】前記(A₂)成分の加水分解性基含有ビニル系共重合体は、前記原料(a)と(b)を、たとえば、有機溶剤および遊離基開始剤(ラジカル重合開始剤)の存在下で、おおよそ室温から溶剤の還流温度までの温度、好ましくは50~150℃の温度で共重合反応させることにより得られる。この反応において使用可能な有機溶剤の種類と量は、後で述べる(D₂)成分の有機溶剤と同じでよい。また、前記遊離基開始剤としては、特に限定はされないが、たとえば、アゾ化合物または有機過酸化物が使用でき、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、1-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジーテーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、テーブチルパーケンゾエート、アセトンパーオキサイドなどが例示される。遊離基開始剤の量は、特に限定はされないが、原料(a)と(b)の合計量に対して0.01~1重量%が適当である。

【0032】原料(a)と(b)の共重合反応を行う際に、n-ブロパンチオール、1-ヘキサンチオール、1-デカンチオール、ベンゼンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどの連鎖移動剤を用いて、生成する共重合体の分子量をコントロールすることもできる。原料(a)と(b)との使用比率は、前記の通りである。原料(b)の使用量が前記範囲より少ないと、上塗り層とプライマー層との間の接着性が低下し、逆に前記範囲より多いと、プライマー層が脆くなる。

【0033】前記(B₂)成分の原料(d)として用いられるポリオルガノシロキサンとしては、特に限定はされないが、たとえば、前記式(VI)中の炭化水素基R⁷が、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基；ビニル、アリルなどのアルケニル基；フェニルなどのアリール基であるものなどが挙げられる。しかし、耐水性や耐候性に優れ、エポキシ樹脂との相溶性が良いこと、合成が容易であることなどの観点から、R⁷がメチル基とフェニル基との混成であるポリメチルフェニルシロキサンが好ましい。前記式(VI)中、R⁸

の具体例としては、特に限定はされないが、水素原子、または、メチル、エチル、プロピルもしくはブチルなどのアルキル基が挙げられる。また、前記式(VI)中、aが1.0未満であると、使用に際して、適度の重合度を持つポリオルガノシロキサンの、エポキシ樹脂との相溶性が劣る傾向にあり、1.7を超えると、樹脂被膜の強靭性が低下する恐れがある。bが0.05未満であると、樹脂被膜の強靭性が低下し、0.2を超えると、保存中に粘度増加やゲル化が生じやすい傾向が見られる。

【0034】前記(B₂)成分の原料(c)として用いられるビスフェノールA-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂は、グリシジル基、3,4-オキシシクロヘキシル基などのオキシシラン酸素を持つ化合物を含む低量体ないし重合体であり、その硬化剤として、各種酸無水物、アミン類などを使用してもよいが、これらに限定されず、一般的なエポキシ樹脂用硬化剤を適用できる。しかし、溶液中で他の成分と安定に共存し、かつ、常温付近で硬化を起こして被膜を形成するためには、酸無水物系硬化剤を使用することが推奨される。このような酸無水物としては、特に限定はされないが、たとえば、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、ドデシルコハク酸無水物等が挙げられる。硬化剤は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0035】前記(B₂)成分の使用量は、特に限定はされないが、前記(A₂)成分100重量部に対し、固形分として100重量部以下であることが好ましい。(B₂)成分の使用量が100重量部を超えると、接着性が低下する。前記(C₂)成分であるエポキシ変性シリコーンオイルの一般式(VII)中、R⁹の具体例としては、特に限定はされないが、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基；フェニル、トリルなどのアリール基などが挙げられる。また、R¹⁰の具体例としては、特に限定はされないが、グリシジル基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、2,3-エポキシシクロペンチル基などを有する有機基などが例示される。

【0036】前記(C₂)成分であるエポキシ変性シリコーンオイルは、特に限定されるわけではないが、たとえば、ポリメチルハイドロジェンシロキサンにオレフィン性エポキシ单量体を付加反応(ヒドロシリル化)させることによって得られる。エポキシ変性シリコーンオイルの使用量は、特に限定はされないが、好ましくは、前記(A₂)成分と(B₂)成分との合計固形分に対して0.1~50重量%の範囲内である。0.1重量%未満であると、基材との十分な密着性が得られず、50重量%を超えると、プライマーの硬化性が低下する。

【0037】前記(D₂)成分として用いられる有機溶剤としては、特に限定はされないが、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールな

どのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテルアルコール類もしくはエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル類；n-ヘキサン、ガソリン、ゴム揮発油、ミネラルスピリット、灯油などの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

【0038】前記(D₂)成分の使用量は、特に限定はされないが、前記(A₂)成分100重量部に対して10～5000重量部の範囲内が好ましい。使用量が100重量部より少ないと、プライマー塗料の粘度が高くなるため、作業性が低下し、5000重量部を超えると、何度も重ね塗りを行う必要が生じるため、やはり作業性が低下する。

【0039】これら(A₂)、(B₂)、(C₂)、(D₂)成分を含む第3のエポキシ系プライマー塗料を比較的の低温で焼き付けたい場合や、短時間で焼き付けを行いたい場合、また、常温で硬化させたい場合には、硬化触媒を用いることができる。硬化触媒の使用量は、特に限定はされないが、前記(A₂)成分100重量部に対して30重量部未満であることが好ましい。硬化触媒の使用量が30重量部を超えると、プライマー塗料の焼き付け時に発泡を生じたり、プライマー硬化被膜の表面に硬化触媒が滲み出て、上塗り層との接着性が阻害されたりする。硬化触媒の例としては、特に限定はされないが、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ブチルスズトリ(2-エチルヘキソエート)、カプリル酸第1スズ、ナフテン酸スズ、オレイン酸スズ、鉄-2-エチルヘキソエート、鉛-2-エチルオクトエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸チタン、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛などの有機カルボン酸金属塩；テトラブチルチタネット、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネット、トリエタノールアミンチタネット、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネットなどの有機チタン酸エステル；オルガノシロキシチタン、β-カルボニルチタンなどの有機チタン化合物；アーミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンなどのアミノアルキル基置換アルコキシシラン；ヘキシルアミン、リン酸デシルアミンなどのアミン化合物またはその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどの第4アンモニウム塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸リチウムなどのアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンなどのジアルキルヒドロキシルアミン；テトラメチルグアニジンなどのグアニジン化合物ならびにグアニジル基含有シランまたはシロキサン化合物

などを挙げることができる。

【0040】前記第3のエポキシ系プライマー塗料は、必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄などの着色顔料や、各種フィラー、分散助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、タレ止め剤等をさらに含んでいてもよい。本発明で用いられる上塗り塗料の(A₀)成分であるシリカ分散オリゴマーは、たとえば、有機溶媒または水(有機溶媒と水との混合溶媒も含む)に分散されたコロイダルシリカに、前記一般式(I)で表される加水分解性オルガノシランの1種あるいは2種以上を加え、コロイダルシリカ中の水あるいは別途添加された水を前記加水分解性基(X)1当量当たり水0.001～0.5モルを使用する条件下で、該加水分解性オルガノシランを部分加水分解することで得られる。

【0041】前記一般式(I)で表される加水分解性オルガノシラン中の基R¹としては、特に限定はされないが、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；クロロメチル基、マークロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン置換炭化水素基；マークタクリロキシプロピル基、マークリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、マークルカブトプロピル基などの置換炭化水素基などを例示することができる。これらの中でも、合成の容易さ、あるいは入手の容易さから炭素数1～4のアルキル基、フェニル基が好ましい。

【0042】前記一般式(I)中、加水分解性基Xとしては、特に限定はされないが、たとえば、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよびシリカ分散オルガノシランオリゴマー溶液を調製しやすいことから、アルコキシ基が好ましい。

【0043】前記加水分解性オルガノシランの具体例としては、前記一般式(I)中のmが0～3の整数であるモノー、ジー、トリー、テトラーの各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよびシリカ分散オルガノシランオリゴマー溶液を調製しやすいことから、アルコキシシラン類が好ましい。

【0044】特に、m=0のテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが例示でき、m=1のオルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエ

トキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロビルトリメトキシシランなどが例示できる。また、 $m=2$ のジオルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが例示でき、 $m=3$ のトリオルガノアルコキシシランとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、ジメチルイソブチルメトキシシランなどが例示できる。さらに、一般にシランカップリング剤と呼ばれるオルガノシラン化合物もアルコキシシラン類に含まれる。

【0045】これらの前記一般式(I)で表される加水分解性オルガノシランの内、50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上は、 $m=1$ で表される三官能性である。これが、50モル%未満では十分な塗膜硬度が得られないとともに、乾燥硬化性が劣りやすい。前記(A_0)成分中のコロイダルシリカとしては、特に限定はされないが、たとえば、水分散性あるいはアルコールなどの非水系の有機溶媒分散性コロイダルシリカが使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは、固体分としてのシリカを20~50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定できる。また、水分散性コロイダルシリカを使用する場合には、固体分以外の成分として存在する水は、前記加水分解性オルガノシランの加水分解に用いることができる。水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから作られるが、市販品として容易に入手することができる。また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで容易に調製することができる。このような有機溶剤分散性コロイダルシリカも水分散性コロイダルシリカと同様に市販品として容易に入手することができる。コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上を使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシムなども用いることができる。

【0046】前記(A_0)成分中において、コロイダルシリカは、シリカ分（含有Siを SiO_2 に換算した重量）を固体

分として、5~95重量%、好ましくは10~90重量%、より好ましくは20~85重量%の範囲内で含有される。含有量が5重量%未満であると、所望の被膜硬度が得られず、一方、95重量%を越えると、シリカの均一分散が難しくなり、(A_0)成分がゲル化することがある。

【0047】前記(A_0)成分であるシリカ分散オリゴマーを調製する際に用いられる水の量は、前述のように、前記加水分解性オルガノシランが持つ加水分解性基(X)1当量当たり0.001~0.5モルの範囲内である。水の使用量が0.001モル未満であると、十分な部分加水分解物が得られず、0.5モルを越えると、部分加水分解物の安定性が悪くなる。部分加水分解する方法は、特に限定されず、たとえば、加水分解性オルガノシランとコロイダルシリカとを混合し、必要量の水を添加配合すれば良く、その際、部分加水分解反応は常温で進行する。また、部分加水分解反応を促進させる目的で、塩酸、酢酸、ハロゲン化シラン、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シェウ酸などの有機酸および無機酸を触媒として用いても良い。

【0048】前記(A_0)成分は、その性能を長期にわたり安定して得るために、液のpHを、好ましくは2.0~7.0、より好ましくは2.5~6.5、さらに好ましくは3.0~6.0にすると良い。pHがこの範囲外であると、特に水の使用量が加水分解性基(X)1当量当たり0.3モル以上の条件下で(A_0)成分の性能持続性の低下が著しい。 (A_0) 成分のpHが上記範囲外にあるときは、この範囲より酸性側であれば、アンモニア、エチレンジアミン等の塩基性試薬を添加してpHを調整すれば良く、塩基性側であれば、塩酸、硝酸、酢酸等の酸性試薬を用いてpHを調整すればよい。しかし、その調整方法は特に限定されるものではない。

【0049】前記(B_0)成分として用いられるシラノール基含有ポリオルガノシロキサンの前記平均組成式(II)中の R^2 としては、特に限定はされず、前記式(I)中の R^1 と同じものが例示されるが、好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換炭化水素基、より好ましくはメチル基およびフェニル基である。また、前記式(II)中、aおよびbはそれぞれ前記の関係を満たす数であり、aが0.2未満またはbが3を越えると硬化被膜にクラックを生じやすい。また、aが2以上4以下の場合またはbが0.0001未満では硬化がうまく進行しない。

【0050】このようなシラノール基含有ポリオルガノシロキサンは、特に限定されるわけではないが、たとえば、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラ

ン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、もしくは、これらに対応するアルコキシシランの1種もしくは2種以上の混合物を公知の方法により大量の水で加水分解することにより得ることができる。シラノール基含有ポリオルガノシロキサンを得るために、アルコキシシランを用いて公知の方法で加水分解した場合、加水分解されないアルコキシ基が微量に残る場合がある。すなわち、シラノール基と微量のアルコキシ基とが共存するようなポリオルガノシロキサンが得られることがあるが、本発明においては、このようなポリオルガノシロキサンを用いても差し支えない。

【0051】前記(C₀)成分である直鎖状両末端水酸基含有ポリシロキサン（直鎖状ポリシロキサンジオール）を表す前記組成式（III）中、nは前記の通りであるが、好ましくは10～200（重量平均分子量約1000～2000程度）の範囲内である。前記(D₀)成分である硬化触媒としては、たとえば、アルキルチタン酸塩類；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸金属塩類；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩類；酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸第4級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミン等のアミン類、N-β-アミノエチル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-α-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；p-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物；水酸化カリウムなどのアルカリ触媒、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン類等が挙げられる。しかし、前記(A₀)、(B₀)および(C₀)成分の縮合に有効なものであれば特に制限はない。

【0052】前記(A₀)成分と前記(B₀)成分との間の配合割合は、前記の通りである。(A₀)成分の配合割合が多すぎると、被膜にクラックを生じやすく、少なすぎると、充分な常温硬化性能および被膜硬度が得られない。前記(C₀)成分の配合量は、前記の範囲内である。配合量が前記範囲を下回ると、耐汚染性の発現が弱く、前記範囲を上回ると、硬化がうまく進行せず、そのため、被膜が柔らかくなってしまう。

【0053】前記(D₀)成分の添加量は、特に限定はされないが、前記(A₀)成分と前記(B₀)成分との合計量100重量部に対して、好ましくは0.0001～10重量部の範囲内、より好ましくは0.0005～8重量部の範囲内、さらに好ましくは0.0007～5重量部の範囲内である。添加量が0.001重量部未満では常温で硬化しないことがあり、10重量部を超えると、耐熱性、耐候性が悪くなることがある。

【0054】本発明で用いられる上塗り塗料は、その取りを容易にするために、各種有機溶媒で希釈して使用できる。用いられる有機溶媒の種類は、各成分の1価炭化水素基の種類もしくは分子量の大きさによって選定することができ、特に限定はされないが、たとえば、コロイダルシリカの分散溶媒として前述したもの等が挙げられる。

【0055】前記上塗り塗料には、必要に応じ、顔料を添加してもよい。添加できる顔料としては、特に限定はされないが、たとえば、カーボンブラック、キナクリドン、ナフトールレッド、シアニンブルー、シアニングリーン、ハンザイエロー等の有機顔料、酸化チタン、硫酸バリウム、弁柄、複合金属酸化物等の無機顔料がよく、これらの群から選ばれる1種あるいは2種以上を組み合わせて使用しても差し支えない。顔料の分散は、通常の方法で行えよい。その際、分散剤、分散助剤、増粘剤、カップリング剤等の使用が可能である。さらに、必要に応じて、レベリング剤、染料、アルミペースト、ガラスフリット、金属粉、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。

【0056】前記上塗り塗料から形成される被膜の厚みは特に制限ではなく、0.1～200μmであればよいが、被膜が長期的に安定に密着、保持され、クラックや剥離が発生しないためには、10～100μmが好ましい。前記上塗り塗料は、通常の塗布方法でコーティングすることができ、たとえば、刷毛塗り、スプレー、浸漬、フロー、ロール、カーテン、ナイフコート等の各種塗布方法を選択することができる。また、有機溶媒での希釈割合は特に制限ではなく、必要に応じて希釈割合を決定すれば良い。

【0057】前記上塗り塗料は、常温で硬化させることができるが、塗装板の生産工程等の関係から、必要に応じて、加熱硬化させてもよい。その際の焼き付け温度は、特に限定はされないが、40～200℃の範囲内が好ましい。本発明にかかる塗装板では、上塗り層が前記特定の成分を含む上塗り塗料から形成されたものであるため、塗装板に優れた耐汚染性が付与される。

【0058】前記上塗り塗料に含まれる成分の内、特に、(C₀)成分である直鎖状両末端水酸基含有ポリシロキサン（直鎖状ポリシロキサンジオール）が、形成される被膜に優れた耐汚染性を付与する。この(C₀)成分は、末端OH基以外の反応基を有していないため、反応性に比較的乏しい分子である。そのため、塗料中での完全な相溶性に欠け、超微粒子として分散しているので、容易に塗膜表面に集まり、単分子層を形成するが、最終的には、末端OHがバルクのOR基と縮合反応し、塗膜表面に残存する。その結果、R²基が塗膜表面を覆い、汚染物質（気体、固体、液体）を寄せつけないので、耐汚染性を飛躍的に向上させる。さらに、R²基が塗膜表面を覆っているため、汚染物質が付着した場合でも、それを容易

に除去することを可能にし（汚染除去性が高い）、接着剤等に対する離型性を付与する。そのため、塵、埃等の付着や落書き等の汚れを容易に除去できるようになるとともに、張り紙等の防止にも効果がある。また、(C₀)成分の前記組成式(III)中のnが大きいものは、少量で塗膜表面に層を形成することが可能である。一方、nが小さいものは、末端OH基の反応性が高く、塗膜表面で層を形成するだけでなく、容易にバルクに取り込まれることで塗膜に柔軟性を与え、クラック防止効果にもつながる。そのため、上塗り塗料に、(C₀)成分としてnの大きいものから小さいものまで適量を配合することで、クラックが入りにくく、かつ、耐汚染性に優れた塗膜が形成される。

【0059】前記上塗り塗料は、(C₀)成分以外に、(A₀)、(B₀)および(D₀)成分を含む。(A₀)成分であるシリカ分散オリゴマーは、被膜形成に際して、硬化反応に預かる官能性基としての加水分解性基を有するベースポリマーの主成分となり；(A₀)成分中のコロイダルシリカは、形成される被膜の硬度を高くするとともに、被膜の平滑性と耐クラック性を改善し；(B₀)成分であるシラノール基含有ポリオルガノシロキサンは、(A₀)成分および(C₀)成分とともに縮合反応して硬化被膜形成に関与し、被膜の平滑性、機械的強度および韌性を向上させ；(D₀)成分である硬化触媒は、前記(A₀)、(B₀)および(C₀)成分の縮合反応を促進し、被膜を硬化させる。

【0060】前記(A₀)成分であるシリカ分散オリゴマーに含有される加水分解性基と、前記(B₀)および(C₀)成分中のシラノール基とは、前記(D₀)成分である硬化触媒の存在下で、常温において、あるいは、低温加熱されることにより、縮合反応して硬化被膜を形成する。そのため、これらの成分を含む前記上塗り塗料は、従来の湿気硬化タイプのコーティング用組成物と異なり、常温で硬化するときにも湿度の影響をほとんど受けない。また、加熱処理された場合は、縮合反応が促進されて硬化被膜を形成することができる。

【0061】また、本発明にかかる塗装板では、上塗り層と基材との間に介在するプライマー層がエポキシ系プライマー塗料から形成されたものであるため、塗装板の耐汚染性および耐久性が長期的に維持される。プライマー層の接着性および耐薬品性（プライマー層を形成するプライマー塗料として特に前記第2または第3のエポキシ系プライマー塗料を用いた場合は、これらに、加水分解性基の反応による密着性およびシリコーンの耐久性が加わる）が、基材と上塗り層との長期的密着性および塗装板の耐久性を向上させ、結果的に塗装板の長期的な耐汚染性および耐久性の維持につながる。

【0062】

【発明の実施の形態】図1は、本発明にかかる耐汚染性塗装板の一実施態様を表す。この塗装板は、基材1の表面に、エポキシ系プライマー塗料から形成されたプライ

マー層2を有し、このプライマー層2の表面に、前記(A₀)、(B₀)、(C₀)および(D₀)成分を含む上塗り塗料から形成された上塗り層3を有する。

【0063】以下に、本発明の具体的な実施例および比較例を示すが、本発明は、下記実施例および上に述べた実施態様に限定されない。なお、以下では「部」はすべて「重量部」を示し、「%」はすべて「重量%」を表す。

－実施例1～8－

【耐汚染性塗装板の作製】以下に示す材料および方法を用い、耐汚染性塗装板を作製した。

（基材）

基材-1：（株）ノザワ製ノザワフレキシブルシート（JIS-A5430規格内の繊維強化セメント板；フレキシブル板 910×2420×6 mm）。

【0064】

基材-2：市販の圧延鋼板（日本テストパネル（株）より購入；JIS-G3101準拠；910×2420×3 mm）。

基材-3：浅野スレート（株）製浅野タイラックスFAT（スレート板上に水ガラスを焼き付けた板；1210×1820×4 mm）。

基材-4：帝人化成（株）製PC-1111（ポリカーボネートシート；1000×2000×3 mm）。

【0065】基材-5：東レ（株）製レミラー（ポリエスチルフィルム；1000×2000×0.05mm）。

（プライマー塗料）

プライマー-1：エポロEシーラー（イサム塗料（株）製；2液型エポキシ樹脂シーラー）。

【0066】

プライマー-2：エポロZプライマー（イサム塗料（株）製；2液型エポキシ樹脂プライマー）。

プライマー-3：以下の(A₁-1)～(D₁-1)成分と有機溶剤とからなるプライマー（有効成分40%；粘度5.0cps；赤褐色透明）。

(A₁-1)：エピコート828（シェルケミカル社の商品名；エポキシ当量190）100部。

【0067】

(B₁-1)：N,N,N-トリス3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアヌラート100部。

(C₁-1)：オクタン酸第一ズ4部。

(D₁-1)：ジフェニルジメトキシシラン100部。

有機溶剤：トルエン760部。

【0068】

プライマー-4：以下の調製方法で得られた(A₂-1)成分100部および(B₂-1)成分7.5部と、下記(C₂-1)成分2.5部、(D₂-1)成分50部および硬化触媒1部との混合物。

((A₂-1)成分の調製)攪拌器、冷却器および温度計を備えた反応容器に、メチルメタクリレート100部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン13.1

部、トルエン226.2部および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.33部を加え、均一に攪拌しながら、窒素ガス雰囲気中で70°Cで8時間加熱して重合を行った。次いで、トルエンの一部を低留分とともに留去することで不揮発分を50%に調整することにより、無色透明の液体である重合体溶液((A₂-1)成分)を得た。

【0069】((B₂-1)成分の調製)ジメチルジクロロシラン7部、メチルトリクロロシラン40部、ジフェニルジクロロシラン48部およびフェニルトリクロロシラン78部をトルエン95部と混合して得られた混合物を、還流冷却器付容器内の水350部-メタノール50部混合液中に、温度を50°C以下に保ちながら攪拌しつつ滴下して、加水分解・縮合反応を行った。

【0070】生成したポリメチルフェニルシロキサンを水で希釈し、副生した塩化水素を除去した。これを減圧下で加熱し、溶剤の一部として残留する水を除去することにより、濃度50%のシリコーン樹脂トルエン溶液を得た。次いで、エポキシ当量250のビスフェノールAエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂70部、フタル酸無水物5部、アマニ油脂肪酸10部およびトルエン75部からなる溶液を調製し、トルエンを除去しつつ攪拌下で徐々に昇温し、230°Cに達した時点で、その温度を保ちつつ、さらに5時間加熱を続けた。これに、先のシリコーン樹脂トルエン溶液50部と、トルエンとを加えて、全固形分濃度を50%に調整した後、溶液が透明になるまで攪拌することにより、エポキシ変性シリコーン樹脂((B₂-1)成分)を得た。

(C₂-1)成分：メチルハイドロジェンポリシロキサンにアリルグリジルエーテルを付加させることにより得られた、前記構造式(VII)（ただし、R⁹=CH₃-、R¹⁰=下式化4のエポキシ官能性有機基、p=33、q=32）のエポキシ変性シリコーン。

(A₀-1)成分の調製条件：

- ・加水分解性基1当量当たりの水のモル数 0.1
- ・(A₀-1)成分のシリカ分含有量 47.3%
- ・m=1の加水分解性基含有オルガノシランのモル% 100モル%

((A₀-2)成分の調製)サンドグラインダーを用い、前記(A₀-1)成分100部中に白色顔料(石原産業(株)製「R820」)20部を分散させることにより、白色塗料((A₀-2)成分)を得た。

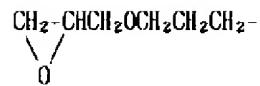
((A₀-3)成分の調製)攪拌機、加温ジャケット、コンデンサーおよび温度計を取り付けたフラスコ中に、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカゾルIPA-ST(粒子径10~20mμ、固形分30%、水分0.5%、日産化学工業社製)100部、メチルトリメトキシシラン68部、ジ

(A₀-3)成分の調製条件：

- ・加水分解性基1当量当たりの水のモル数 0.3
- ・(A₀-3)成分のシリカ分含有量 40.2%
- ・m=1の加水分解性基含有オルガノシランのモル% 77モル%

【0071】

【化4】



【0072】

(D₂-1)成分：酢酸エチル。

硬化触媒：ジブチルスズジラウレート。

(プライマー塗料の塗装方法)

プライマー-1：エアスプレー塗装(塗布圧2.5kg/cm²；岩田スプレーガンW-88(H5)を使用)。

【0073】

プライマー-2：ローラー塗装(7インチ中毛ローラーを使用)。

プライマー-3：エアスプレー塗装(塗布圧2.5kg/cm²；岩田スプレーガンW-88(H5)を使用)。

プライマー-4：エアスプレー塗装(塗布圧2.5kg/cm²；岩田スプレーガンW-88(H5)を使用)。

(プライマー塗料の乾燥硬化方法)各種プライマー塗料は、すべて常温乾燥硬化(約20°C、1日間)。

(上塗り塗料)まず、(A₀)成分の調製方法の例を説明する。

【0074】((A₀)成分の調製例)

((A₀-1)成分の調製)攪拌機、加温ジャケット、コンデンサーおよび温度計を取り付けたフラスコ中に、メタノール分散コロイダルシリカゾルMA-ST(粒子径10~20mμ、固形分30%、水分0.5%、日産化学工業社製)100部、メチルトリメトキシシラン68部、水2.7部を投入し、攪拌しながら65°Cの温度で約5時間かけて部分加水分解反応を行った後、冷却することにより、(A₀-1)成分を得た。このものは、室温で48時間放置した時の固形分が36%であった。

【0075】

メチルジメトキシシラン18部、水8.1部、無水酢酸0.1部を投入し、攪拌しながら80°Cの温度で約3時間かけて部分加水分解反応を行った後、冷却することにより、反応混合物を得た。このものは、室温で48時間放置した時の固形分が38%であった。この反応混合物100部中に、茶色顔料(戸田工業(株)製KN-V)15部をペイントシェーカーで分散させることにより、茶色塗料((A₀-3)成分)を得た。

【0076】

次に、(B₀)成分の調製方法の例を説明する。

【0077】((B₀)成分の調製例)

((B₀-1)成分の調製)攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー、滴下ロートおよび温度計を取り付けたフラスコに、メチルトリイソプロポキシシラン220部(1モル)とトルエン150部との混合物を仕込み、この混合物に1%塩酸水溶液108部を20分かけて滴下して、メチルトリイソプロポキシシランを加水分解した。滴下40分後に攪拌を止めたところ、二層に分離した。少量の塩酸を含んだ下層の水・イソプロピルアルコールの混合液を分液し、後に残ったトルエンの樹脂溶液中に残存する塩酸を水洗いにより除去し、さらにトルエンを減圧除去した後、イソプロピルアルコールで希釈することにより、重量平均分子量約2,000のシラノール基含有オルガノポリシロキサンのイソプロピルアルコール40%溶液((B₀-1)成分)を得た。

((B₀-2)成分の調製)最終希釈溶媒をトルエンに変えたこと以外は前記(B₀-1)成分の調製方法と同様の操作により、シラノール基含有オルガノポリシロキサンのトルエン溶液を得た。その後、シラノール基含有オルガノポリシロキサンの脱水縮合反応を温度150°Cで12時間行うことにより、重量平均分子量約10,000のシラノール基含有オルガノポリシロキサンのトルエン40%溶液((B₀-2)成分)を得た。

((B₀-3)成分の調製)攪拌機、加温ジャケット、コンデンサー、滴下ロートおよび温度計を取り付けたフラスコに、水1,000部、アセトン50部を仕込み、さらにメチルトリクロロシラン44.8部(0.3モル)、ジメチルジクロロシラン38.7部(0.3モル)、フェニルトリクロロシラン84.6部(0.4モル)をトルエン200部に溶解したものを攪拌下に滴下して、加水分解反応を行った。滴下40分後に攪拌を止め、反応液を分液ロートに移し入れて静置した後、二層に分離した下層の塩酸水を分液除去し、次に、上層のオルガノポリシロキサンのトルエン溶液中に残存している水と塩酸を減圧ストリッピングにより過剰のトルエンとともに除去することにより、重量平均分子量約3,000のシラノール基含有オルガノポリシロキサンのトルエン60%溶液((B₀-3)成分)を得た。なお、上記調製方法において、分子量は、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)(測定機種名:HLC-8020、東ソー株式会社製)により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。以後の分子量も同様の方法で測定した。

((C₀)成分)：前記式(III)中、R²がCH₃であり、表1および2に示す重量平均分子量(M_w)を持つ直鎖状ポリシロキサンジオール(ポリジメチルシロキサンジオール)。

【0078】

((D₀)成分)：N-β-アミノエチルアーマニノプロピルメチルジメトキシシランまたはN-β-アミノエチ

ルーヤーアミノプロピルトリエトキシシラン。

(上塗り塗料の調製方法)表1および2に示す配合で、上記(A₀)、(B₀)、(C₀)および(D₀)成分を混合攪拌することにより、上塗り塗料を得た。

(上塗り塗料の塗装方法)すべてエアスプレーにより塗装した(塗布圧2.5kg/cm²；岩田スプレーガンW-88(H5)を使用)。

(上塗り塗料の乾燥硬化方法)

実施例1～5：常温乾燥硬化(約20°C、3日間)。

【0079】

実施例6～8：加熱乾燥硬化(90°C、20分間)。

(耐汚染性塗装板の評価方法)以下に示す方法で耐汚染性塗装板を評価し、その結果を表1および2に示した。

【0080】(1)耐汚染性評価その1

汚染方法：油性マジックで文字を書いた後、24時間放置。

評価方法：マジックの付着程度と文字の状態を目視観察し、下記3段階で評価した。

○：マジックがはじかれ、文字として判読できない。

【0081】△：マジックがはじかれるが、文字としては判読できる。

×：マジックがはじかれず、文字もはつきり判読できる。

(2)耐汚染性評価その2

塗装板を30°傾斜暴露台へ設置し、屋外暴露試験を行った。

暴露条件：南向き、30°傾斜(JIS規格)。

【0082】評価方法：色差計により、塗装板を測色(XYZ表示)。

暴露前のY値(初期)：Y₀

暴露試験の後のY値：Y

汚染率：Dとすると、

$$D = (1 - Y/Y_0) \times 100$$

この式により、塗装板の汚れ度合いが表され、Dの値が小さい程、汚れ度合いは低い。なお、表1および2には、暴露6ヵ月後の汚染率の結果を示した。

【0083】(3)汚染除去性評価その1

前記(1)で試みた油性マジックによる汚染試験の後、乾いたウエスでマジックを拭き取り、そのマジックインキの残り具合を目視観察した。結果は下記3段階評価による。

○：マジックインキを完全に拭き取ることができる。

【0084】

△：マジックインキの後が残る。

×：マジックインキを拭き取ることができない。

(4)汚染除去性評価その2

前記(2)で試みた6ヵ月屋外暴露試験の後、乾いたウエスで汚れを拭き取り、汚れの残り具合を目視観察した。結果は下記3段階評価による。

【0085】

○: 汚れを完全に拭き取ることができる。

△: 汚れが若干残る。

×: 汚れを拭き取ることができない。

(5) 耐候性評価

サンシャインウェザオメーターで2000時間促進耐候性試験を行い、塗膜の状態を目視観察した。結果は下記3段階評価による。

【0086】

○: 塗膜に全く異常が認められない。

△: 光沢保持率が若干減少し、基材の端部にフレが生じる。

×: 基材全体にフレ、ハガレが生じる。

(6) 塗膜表面の鉛筆硬度試験

JIS-K5400の鉛筆引っかき試験により塗膜表面の硬度を測定した。

—比較例1—

(C₀)成分を加えずに、表2に示す配合で上塗り塗料を作

製したこと以外は実施例1と同様の方法により、塗装板を作製した。その後、前記(1)～(6)の評価を行った。

【0087】—比較例2—

上塗り塗料として市販のフッ素塗料(トウペ(株)製ニューガーメット#2000;白)を用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、塗装板を作製した。その後、前記(1)～(6)の評価を行った。

—比較例3—

水ガラスを塗布したスレート板(前記基材-3)をそのまま用い、前記(1)～(6)の評価を行った。

【0088】—比較例4—

プライマー塗料として市販のモルタル用アクリル樹脂シーラーを用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、塗装板を作製した。その後、前記(1)～(6)の評価を行った。

【0089】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
基材		基材-1	基材-2	基材-3	基材-4	基材-5	基材-6
プライマー塗料		プライマー-1	プライマー-2	プライマー-3	プライマー-4	プライマー-4	プライマー-1
A ₀ 成分	A ₀ -1	50	50	50	50	50	—
	A ₀ -2	—	—	—	—	—	80
	A ₀ -3	—	—	—	—	—	—
上塗り塗料	B ₀ -1	50	50	50	50	50	—
	B ₀ -2	—	—	—	—	—	20
	B ₀ -3	—	—	—	—	—	—
C ₀ 成分	Mw=800	—	—	—	—	—	—
	Mw=3000	5	5	5	5	5	—
	Mw=10000	—	—	—	—	—	0.1
D ₀ 成分	N-β-アミノカルボン-アミノカルボルゲトキシラン	2	2	2	2	2	0.5
	N-β-アミノカルボン-アミノカルボトキシラン	—	—	—	—	—	—
評価	(1) 耐候性評価その1	○	○	○	○	○	○
	(2) 耐候性評価その2(污染度)	5.3	6.0	5.6	5.1	6.3	4.2
	(3) 汚染除去性評価その1	○	○	○	○	○	○
	(4) 汚染除去性評価その2	○	○	○	○	○	○
	(5) 耐候性評価	○	○	○	○	○	○
	(6) 塗膜表面の鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	5H

【0090】

【表2】

		実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
基材		基材-1	基材-1	基材-1	基材-1	基材-3	基材-1
プライマー塗料		カバー-1	カバー-1	カバー-1	カバー-1	—	市販シーラー
上塗り塗料	A ₀ 成分	A ₀ -1	—	—	50	—	50
	A ₀ 成分	A ₀ -2	—	70	—	—	—
	A ₀ 成分	A ₀ -3	60	—	—	—	—
	B ₀ 成分	B ₀ -1	—	30	50	市販フッ素塗料	50
	B ₀ 成分	B ₀ -2	—	—	—	—	—
	B ₀ 成分	B ₀ -3	40	—	—	—	—
	C ₀ 成分	M _w =800	30	15	—	—	—
	C ₀ 成分	M _w =3000	—	3	—	—	5
	D ₀ 成分	M _w =10000	—	2	—	—	—
評価	D ₀ 成分	N-β-アミノエチル- アミノカロボキシルジチオシラン	—	—	2	—	2
	D ₀ 成分	N-β-アミノエチル- アミノカロボトキシシラン	1	0.5	—	—	—
	(1) 耐候性評価その1		○	○	△	△	×
	(2) 耐候性評価その2 (劣化度)		4.6	3.7	8.8	10.9	20.6
	(3) 汚染除去性評価その1		○	○	△	×	×
	(4) 汚染除去性評価その2		○	○	△	×	○
評価	(5) 耐候性評価		○	○	○	△	○
	(6) 繊維表面の鉛筆硬度		5H	5H	6H	2H	9H以上
							4H

【0091】表1および2に見るように、実施例の塗装板は、比較例の塗装板に比べて、耐汚染性および汚染除去性に優れている。

[0092]

【発明の効果】本発明にかかる塗装板は、耐汚染性に優れ、塗装作業により、容易に作製することができ、かつ、簡易施工により、様々な箇所に取り付けることが可能である。施工後は、被施工物件の長期に渡る耐汚染性および耐久性を維持することができる。

【0093】本発明にかかる塗装板は、耐汚染性に優れるだけでなく、耐候性、汚染除去性、離型性にも優れる

ので、被施工物件を、塵、埃、排気ガス、落書き、張り紙から長期に渡って守ることができ、汚れた後の洗浄も容易となる。

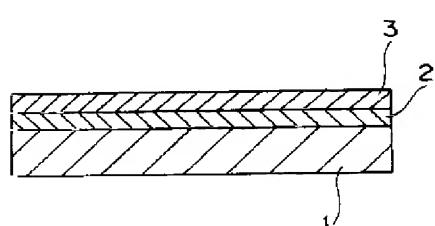
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる耐汚染性塗装板の一実施態様を表す側断面図。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 プライマー層
- 3 上塗り層

[圖 1-1]



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶ B 0 5 D 7/24	識別記号 3 0 2	序内整理番号 C 0 9 D 163/00 P J K P J M 183/06 P M S	F I B 0 5 D 7/24 C 0 9 D 163/00 183/06	技術表示箇所 3 0 2 U 3 0 2 Y P J K P J M P M S
---	---------------	---	---	---

(72)発明者 山木 健之
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内
(72)発明者 濑戸 和夫
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 佐藤 則夫
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ
リコーン株式会社内
(72)発明者 砂賀 健
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ
リコーン株式会社内
(72)発明者 岩渕 靖世
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ
リコーン株式会社内